

FLAME-RETARDANT VINYL CHLORIDE-BASED RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP10007861

Publication date: 1998-01-13

Inventor(s): MOTOMURA SATORU;; SUGIURA TOMIYA;; NAKAGAWA HIDEKI;; OZAWA SHIGEYUKI

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD

Requested Patent: JP10007861

#11

Application Number: JP19960162176 19960621

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L27/06; C08L27/06; C08K3/00; C08K7/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in mechanical strength and moldability, exhibiting high deformation-suppressive effect at high temperatures, capable of producing shape-retained firm residues, and having high flameproofness, by incorporating a vinyl chloride-based polymer with a specific copolymer, inorganic fibers and a specific inorganic substance.

SOLUTION: This flame-retardant resin composition is obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a vinyl chloride-based polymer with (B) 1-50 pts.wt. of a copolymer composed of 95-5wt.% of a polymer chain immiscible with the component A (X) (e.g. resulted from polymerizing propylene singly, or ethylene and propylene) and 5-95wt.% of a polymer chain miscible with the component A (Y) (e.g. resulted from polymerizing methyl methacrylate singly, or acrylonitrile and styrene)(e.g. a block copolymer, graft copolymer), (C) 5-100 pts.wt. of inorganic fibers such as glass fibers (e.g. coated with a thermoplastic polymer miscible with the component A), and (D) 1-30 pts.wt. of an inorganic substance <800 deg.C in melting point/softening point such as low-melting glass.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-7861

(43)公開日 平成10年(1998)1月13日

(51)Int.Cl.
C 08 L 27/06
C 08 K 3/00
7/04
// (C 08 L 27/06

識別記号
L E P
L E W
K G E
K J D

府内整理番号
C 08 L 27/06
C 08 K 3/00
7/04

F I
C 08 L 27/06
C 08 K 3/00
7/04

技術表示箇所
L E P
L E W
K G E
K J D

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平8-162176

(22)出願日

平成8年(1996)6月21日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 本村 了

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 杉浦 富弥

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 中川 秀樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】強度物性、成形性に優れ、かつ高温時に優れた
変形抑制効果を有し、形状を保持した強固な残渣を生成
しうる難燃性塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】塩化ビニル系重合体、塩化ビニル系重合体
と非混和性である重合連鎖と塩化ビニル系重合体と混和
性である重合連鎖とを有する共重合体、無機纖維、およ
び融点～軟化点が800°C未満の無機物を含む難燃性塩
化ビニル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】塩化ビニル系重合体(A)を100重量部、塩化ビニル系重合体(A)と非混和性である重合連鎖(X)95~5重量%と塩化ビニル系重合体(A)と混和性である重合連鎖(Y)5~95重量%とから構成される共重合体(B)を1~50重量部、無機纖維(C)を5~100重量部、および融点~軟化点が80°C未満の無機物(D)を1~300重量部、の割合で含むことを特徴とする難燃性塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】共重合体(B)が、重合連鎖(X)と重合連鎖(Y)とから構成されるグラフト共重合体またはブロック共重合体である請求項1の組成物。

【請求項3】重合連鎖(X)が、オレフィン系单量体が重合した重合連鎖であり、重合連鎖(Y)がシアン化ビニル系单量体と芳香族ビニル系单量体が共重合した重合連鎖またはメタクリル酸アルキルエステル系单量体が重合した重合連鎖である請求項1または2の組成物。

【請求項4】重合連鎖(X)が、エチレンとプロピレンが共重合した重合連鎖またはプロピレンが重合した重合連鎖である請求項1、2または3の組成物。

【請求項5】重合連鎖(Y)が、アクリロニトリルとステレンが共重合した重合連鎖またはメタクリル酸メチルが重合した重合連鎖である請求項1~4のいずれかの組成物。

【請求項6】無機纖維(C)が、塩化ビニル系重合体(A)と混和性である熱可塑性重合体で被覆された無機纖維である請求項1~5のいずれかの組成物。

【請求項7】被覆された無機纖維が、塩化ビニル系重合体(A)と混和性である重合体を形成する单量体を無機纖維の存在下に懸濁重合させて得られるものである請求項6の組成物。

【請求項8】無機纖維(C)を被覆する熱可塑性重合体が、シアン化ビニル系单量体と芳香族ビニル系单量体との共重合体である請求項6または7の組成物。

【請求項9】無機纖維が、ガラス纖維である請求項1~8のいずれかの組成物。

【請求項10】無機物(D)が、低融点ガラスである請求項1~9のいずれかの組成物。

【請求項11】低融点ガラスが、リン酸塩系ガラス、硫酸塩系ガラス、またはホウ酸塩系ガラスである請求項10の組成物。

【請求項12】低融点ガラスが、硫酸塩を含むリン酸塩系ガラスである請求項10の組成物。

【請求項13】硫酸塩を含むリン酸塩系ガラスの組成が、イオウ成分をSO₃換算で0.1~38モル%含む請求項12の組成物。

【請求項14】硫酸塩を含むリン酸塩系ガラスの組成が本質的に、

P₂O₅ 15~43モル%、
SO₃ 0.1~38モル%

Li₂O 0~25モル%、
Na₂O 0~25モル%、
K₂O 0~25モル%、
CaO 0~10モル%、
SrO 0~10モル%、
BaO 0~10モル%、
B₂O₃ 0.1~20モル%、
遷移金属、Mg、Al、SnおよびSbから選ばれる1種以上の元素の酸化物 1~55モル% (元素換算)、
からなる請求項13の組成物。

【請求項15】さらに発煙抑制剤を含有してなる請求項1~14のいずれかの組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は強度物性、成形性に優れ、かつ高温時に優れた変形抑制効果を有し、形状を保持した強固な残渣を生成しうる難燃性塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂系材料は成形性が優れるため、種々の形状の成形物を得るための材料として広く使用されている。しかし、一般に樹脂系材料の多くは易燃性であり、火災時等の高温下では炭化したり消失して成形物の形状は保持できない。また、樹脂系材料自体が難燃性であっても、特に熱可塑性の樹脂は融点以上または軟化点以上の温度で流動性を有するため、高温下ではその成形物は著しい変形を生じやすい。このように、樹脂系材料は防火性に劣るため建築分野の用途には使用範囲が限定されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】塩化ビニル樹脂は樹脂系材料中でも難燃性に優れた樹脂の一つである。しかし、熱可塑性のため融点以上または軟化点以上の温度で流動性を有し、高温下ではその成形物は著しい変形を生じやすい。無機質充填剤の粉末を配合した成形物においても、高温下における樹脂の流れを防止して成形物の変形を抑制することは困難である。樹脂中に分散している無機質充填剤の粉末も、樹脂とともに流動してしまうためである。

【0004】この課題に対し、熱可塑性樹脂材料を高温下で架橋し、融点または軟化点以上の温度での流動性を抑え形状を保持する方法が知られている(特開平6-240083)。しかし、この方法では成形温度で一部架橋反応が起きてしまい、成形性を損なうことが少なくない。

【0005】また、一般に樹脂系材料の難燃性を上げるため無機質充填剤が多量に添加されるが、成形性と強度物性の低下を引き起こす。特に塩化ビニル樹脂は他の熱可塑性樹脂と比較して溶融流動特性に劣るため、無機質

充填剤を多量に添加した材料の成形は著しく困難となる。

【0006】本発明は強度物性、成形性に優れ、かつ高温時に優れた変形抑制効果を有し、形状を保持した強固な残渣を生成しうる難燃性塩化ビニル系樹脂組成物の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、塩化ビニル系重合体(A)を100重量部、塩化ビニル系重合体(A)と非混和性である重合連鎖(X)95~5重量%と塩化ビニル系重合体(A)と混和性である重合連鎖(Y)5~95重量%とから構成される共重合体(B)を1~50重量部、無機纖維(C)を5~100重量部、および融点~軟化点が800°C未満の無機物(D)を1~300重量部、の割合で含むことを特徴とする難燃性塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】

【塩化ビニル系重合体について】本発明で用いられる塩化ビニル系重合体(A)は公知の製造法、すなわち懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法により得られる。平均重合度が400~1500の範囲のものが好ましく、450~1000のものが特に好ましい。

【0009】ここにいう塩化ビニル系重合体とは、本質的に塩化ビニル系重合体であって、構成成分の60重量%以上が塩化ビニルに基づく重合単位であることを意味する。具体的には、塩化ビニル単独重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニルグラフト共重合等が挙げられ、また後塩素化ポリ塩化ビニルも含まれ、これらの1種単独であってもよく、2種以上の組合せのものでもよい。

【0010】【共重合体(B)について】本発明で用いられる共重合体(B)は、重合連鎖(X)と重合連鎖(Y)の両重合連鎖を同一重合体分子内にもつ構造からなる。重合連鎖(X)は塩化ビニル系重合体と非混和性の重合連鎖であり、重合連鎖(Y)は塩化ビニル系重合体と混和性の重合連鎖である。重合連鎖(X)の長さは塩化ビニル系重合体と非混和性を示すかぎり特に限定されない。同様に重合連鎖(Y)の長さも塩化ビニル系重合体と混和性を示すかぎり特に限定されない。

【0011】しかし、塩化ビニル系重合体と非混和性の重合体を構成する重合単位と混和性の重合体を構成する重合単位とが交互に重合した重合体は共重合体(B)として好ましくないことが多く、両単位がランダムに重合した重合体も共重合体(B)として好ましくないことが多い。

【0012】したがって、共重合体(B)としては重合連鎖(X)と重合連鎖(Y)をそれぞれ1以上有するブロック共重合体またはグラフト共重合体が好ましい。グ

ラフト共重合体の場合、重合連鎖(X)は幹連鎖と枝連鎖のいずれであってもよい。しかし、重合連鎖(X)が幹連鎖で重合連鎖(Y)が枝連鎖であるグラフト共重合体が発明の効果や製造の容易さなどの面で好ましい。

【0013】以下において、塩化ビニル系重合体と非混和性の単独重合体となる単量体を単量体(m)といい、塩化ビニル系重合体と混和性の単独重合体となる単量体を単量体(n)という。また、単量体から由来しつつ重合体を構成する単位を重合単位といい、また単量体(m)に由来する重合単位を重合単位(m)、単量体(n)に由来する重合単位を重合単位(n)という。また具体的な重合単位の名称は単量体の名称に「重合単位」を付して呼ぶ(例えば、「プロピレン重合単位」など)。

【0014】重合連鎖(X)は、重合単位(m)のみの連鎖からなることが好ましい。しかし、全体として塩化ビニル系重合体と非混和性を示す重合連鎖となるかぎり、その重合連鎖には重合単位(n)や他の重合単位を有していてもよい。他の重合単位としては、単量体(m)と単量体(n)以外のものやそれらのいずれとも判別しがたいものなどがある。重合連鎖(X)は2種以上の重合単位(m)からなっていてもよく、重合単位(n)や他の重合単位を有する場合も同様である。

【0015】同様に重合連鎖(Y)は、重合単位(n)のみの連鎖からなっていてもよく、全体として塩化ビニル系重合体と混和性を示す重合連鎖となるかぎり、その重合連鎖には重合単位(m)や上記のような他の重合単位を有していてもよい。また、各重合単位は2種以上含まれていてもよい。

【0016】ここにいう混和性とは、熱力学的に安定な状態で塩化ビニル系重合体と混和性重合体とが分子オーダーで混合されている状態、または界面になんらかの親和力が働き、安定なミクロ相分離状態となる性質を意味する。したがって、共重合体(B)は、重合連鎖(X)および重合連鎖(Y)を同一分子内に有するため、塩化ビニル系重合体の連続層中に、例えば粒子径0.1~100μmの粒子状態で安定に分散しうる。

【0017】共重合体(B)を構成する重合連鎖(X)と重合連鎖(Y)との割合は、前者が95~5重量%、後者が5重量%~95重量%の範囲であり、前者が80~20重量%、後者が20重量%~80重量%の範囲が特に好ましい。

【0018】前者の量が5重量%未満では、塩化ビニル系重合体の溶融流動特性を改善しえないため、該組成物の成形性向上に効果がない。95重量%超では、塩化ビニル系重合体との混和性に乏しいためマトリックスである塩化ビニル系重合体中で充分に分散しないばかりか、塩化ビニル系重合体との界面での接着力が強固でないため、得られる成形品の機械的強度が低下する。共重合体(B)の分子量は特に制限ではなく、平均分子量で100

0~400000が好ましく、2000~200000が特に好ましい。

【0019】〔重合連鎖(X)の具体例について〕前記のように重合連鎖(X)は重合単位(m)を含む連鎖からなる。重合単位(m)は単量体(m)の重合により形成される。相対的に少量の単量体(n)や他の単量体が単量体(m)と共に重合されてもよい。しかし、重合連鎖(X)としては実質的に1種以上の単量体(m)のみから形成される重合連鎖が好ましい。

【0020】単量体(m)としては、塩化ビニル系重合体と実質的に非混和性である重合体を与えるものであれば限定されず、オレフィン系単量体、芳香族ビニル系単量体などがある。特に重合連鎖(X)を形成するための単量体としてはオレフィン系単量体が好適である。例えば、エチレン、プロピレン、その他 α -オレフィンの単独重合体またはこれらの単量体の組合せが挙げられる。具体的には、エチレン、プロピレン、ブタジエン、エチレン-プロピレンの組合せ、プロピレン-ブテンの組合せ等が重合連鎖(X)を形成するための単量体として適当である。なかでもエチレン、プロピレンが好ましく、プロピレンが特に好ましい。

【0021】〔重合連鎖(Y)の具体例について〕重合連鎖(Y)は重合単位(n)を含む連鎖からなる。重合単位(n)は単量体(n)の重合により形成されるが、単量体(m)や他の単量体が単量体(n)と共に重合されてもよい。単量体(n)としては、塩化ビニル系重合体と実質的に混和性である重合体を与えるものであれば限定されず、アクリル酸アルキルエステル系単量体などのアクリル酸系単量体、メタクリル酸アルキルエステル系単量体などのメタクリル酸系単量体、シアン化ビニル系単量体などがある。

【0022】シアン化ビニル系単量体は特に塩化ビニル系重合体と混和性の高い重合体を形成するか、それのみの重合体は物的に不充分であるので他の単量体と共に重合して重合連鎖(Y)を形成することが好ましい。シアン化ビニル系単量体と共に重合させる単量体としては単量体(m)が使用でき、特に芳香族ビニル系単量体が好ましい。

【0023】重合連鎖(Y)を形成する単量体としてはシアン化ビニル系単量体-芳香族ビニル系単量体の組合せ、およびメタクリル酸アルキルエステル系単量体が特に好ましい。

【0024】上記シアン化ビニル単量体の例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが、芳香族ビニル単量体の例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどがある。シアン化ビニル系単量体-芳香族ビニル系単量体の組合せとしてはアクリロニトリル-スチレンの組合せが特に好ましい。

【0025】シアン化ビニル系重合単位と芳香族ビニル

系重合単位からなる重合連鎖(Y)において、シアン化ビニル系重合単位の割合は、重合連鎖(Y)中5~80重量%が好ましく、10~50重量%が特に好ましい。シアン化ビニル系重合単位の割合が少ないと、重合連鎖(Y)の塩化ビニル系重合体に対する混和性に乏しいため共重合体(B)がマトリックスである塩化ビニル系重合体中で充分に分散しえず、得られる成形品の機械的強度が低下する。

【0026】メタクリル酸アルキルエステル系単量体の例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのアルキル部分の炭素数が4以下であるメタクリル酸アルキルエステル単量体が好ましく、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

【0027】重合連鎖(Y)を形成するための単量体としては、このメタクリル酸アルキルエステル系単量体の1種以上、このメタクリル酸アルキルエステル系単量体と他のメタクリル酸アルキルエステル単量体との組合せ、このメタクリル酸アルキルエステル系単量体とメタクリル酸アルキルエステル系単量体以外の単量体との組合せが好ましい。実質的にメタクリル酸メチル重合単位のみからなるものが特に好ましい。

【0028】共重合体(B)の製造法は特に限定されず、従来公知の方法等を採用できる。例えば、単量体(m)の1種以上を重合させた重合体にベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド等のラジカル発生剤を使用し、所定の温度、例えば150~250°Cで単量体(n)の1種以上を反応せしめ、グラフト共重合体とする方法が挙げられる。重合反応は必要に応じてトルエン、キシレン等の溶剤を使用できる。

【0029】また、単量体(m)の1種以上をリビング重合させた後、統いて、単量体(n)の1種以上を反応させ、ブロック共重合体を直接的に得る方法、または、単量体(m)の1種以上を重合させた重合体、および単量体(n)の1種以上を重合させた重合体を別々に重合させ、各重合体の末端の一方にカルボキシル基またはイソシアネート基、他方に水酸基またはアミノ基を導入し変性した重合体を反応させて共重合体(B)を得る方法等が挙げられる。

【0030】本発明組成物における共重合体(B)の配合割合は、塩化ビニル系重合体(A)100重量部に対して1~50重量部である。特に、5~25重量部が好ましい。1重量部未満では目的を達成しえず、50重量部超では塩化ビニル系重合体本来の性質を変えてしまう。

【0031】〔無機繊維(C)について〕無機繊維(C)としては、ガラス繊維、カーボン繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維その他の無機繊維がある。物性や経済性を考慮するとガラス繊維が最も好ましい。ガラス繊維としては、市販されている種々の形態、例えばチョップドストランド状のものまたはロービング状のガラス繊維

が用いられる。また、ガラス纖維径は1~20μmであることが好ましい。

【0032】さらに、ガラス纖維は、カップリング剤、フィルムフォーマー、潤滑剤、その他の表面処理剤による通常の表面処理が施されたものであってもよい。例えばカップリング剤としては、シランカップリング剤と呼ばれる加水分解性基がケイ素原子に結合したシラン化合物がある。具体的なシランカップリング剤としては以下のような化合物がある。

【0033】 γ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン等のアクリルシラン系化合物、 γ -グリドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系化合物、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン系化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロロシラン系化合物。

【0034】無機纖維(C)としては、予め熱可塑性重合体で被覆されているものが好ましい。無機纖維を被覆する熱可塑性重合体としては、塩化ビニル系重合体と混和性である重合体が好ましい。この熱可塑性重合体を形成する単量体としては、前記単量体(n)や単量体(n)と単量体(m)との組合せなどがある。ただし、共重合体(B)で選択した単量体(n)と同一である必要はない。また、前記において単量体(n)として例示したものの他、酢酸ビニル、酢酸ビニル-エチレンの組合せが好適な例として挙げられる。以下、この熱可塑性重合体を被覆用樹脂ともいう。

【0035】被覆用樹脂には、種々の配合剤を配合してもよい。例えば、上記のようなシランカップリング剤や潤滑剤などの無機纖維の表面処理剤として使用される化合物を被覆用樹脂に配合できる。

【0036】被覆用樹脂による無機纖維の被覆方法は、例えば無機纖維の存在下に被覆用樹脂の単量体を重合する方法、溶融状態の被覆用樹脂を無機纖維に含浸させる方法、または該樹脂の溶液もしくはエマルジョンを含浸させた後に脱溶剤する方法、が好ましい。

【0037】ガラス纖維を例とすると、具体的には、チョップドストランド状のガラス纖維を用いる場合、ガラス纖維と単量体を共存させて懸濁重合を行う。一方、ローピング状のガラス纖維を用いる場合、溶融状態の被覆用樹脂を有する槽にガラス纖維を連続的に通過させることにより、ガラス纖維に樹脂を含浸させ、切断する方法が好ましい。これらの方針により得られた樹脂被覆ガラス纖維は、いずれの場合も1~50mmの長さであることが取扱上好ましく、より好ましくは1~20mmである。

【0038】被覆された無機纖維中の被覆用樹脂量は、被覆された無機纖維中において5重量%以上であること

が好ましい。被覆用樹脂量が5重量%未満では、無機纖維が樹脂で完全に被覆されず、塩化ビニル系重合体と混練の際、無機纖維の分散性および塩化ビニル系重合体との密着性が不充分となりやすい。また、被覆用樹脂量が多すぎると、組成物中の全重合体成分に対する被覆用樹脂の割合が高くなり、物性低下や経済性の面で不利となる。被覆用樹脂の量は、被覆無機纖維中において50重量%以下、特に30重量%以下、であることが好ましい。

【0039】組成物中の無機纖維の量は、塩化ビニル系重合体100重量部に対して無機纖維は5~100重量部である。5重量部未満では、塩化ビニル系樹脂の難燃性能の改良を達成できず、また、100重量部超では、無機纖維添加効率がそれほど向上せず、逆に成形性が極端に低下する。

【0040】組成物中の無機纖維を被覆した被覆用樹脂の量は、塩化ビニル系重合体100重量部に対して100重量部以下、特に60重量部以下となる量が好ましい。

【0041】〔融点~軟化点が800°C未満の無機物(D)について〕融点~軟化点が800°C未満の無機物は、纖維状成分のバインダーとして作用し、強固な残渣を生成するのに有効である。融点~軟化点が800°C未満の無機物としては、いわゆる低融点ガラスが好ましく採用される。

【0042】また、この無機物を2種以上併用でき、その場合、融点~軟化点は異なっていてもよい。融点~軟化点が比較的低い無機物と、融点~軟化点が比較的高い無機物とを併用することもできる。

【0043】組成物中の融点~軟化点が800°C未満の無機物の割合は、塩化ビニル系重合体100重量部に対して1~300重量部である。この無機物が1重量部未満では強固な残渣を生成できず、300重量部超では組成物の成形が困難となる。

【0044】低融点ガラスとしては、フリットと呼ばれる非晶質低融点ガラスや結晶化ガラスなどが採用される。具物的には、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、硫酸塩系ガラス、テルライドガラス、カルコゲナードガラス、鉛系ガラスなどが挙げられる。

【0045】 $B_2O_3-PbO-ZnO$ 、 $B_2O_3-PbO-SiO_2$ 、 $ZnO-B_2O_3-PbO$ 、 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ などのホウ酸塩系ガラス、カリウム、ナトリウム、亜鉛、ニッケル、マンガン、銅、バナジウム等の金属の硫酸塩を含む硫酸塩系ガラス、および、 $P_2O_5-Al_2O_3-B_2O_3$ 、 $P_2O_5-Al_2O_3-Li_2O$ 、 $P_2O_5-ZnO-Na_2O$ 、 $P_2O_5-ZnO-K_2O$ 、 $P_2O_5-SnO-ZnO$ などのリン酸塩系ガラスが好ましい。

【0046】特に硫酸塩を含んだリン酸塩系ガラスが好

ましく、ガラス中の硫黄成分はSO₃換算で0.1～3.8モル%が好ましい。硫酸塩は塩化ビニル樹脂の難燃性を向上させるのに有効であり、燃焼時の発煙量を大幅に低減する。しかし、過度の含有は低融点ガラスの耐水性を低下させるため、3.8モル%以下が好ましい。より充分な耐水性を確保するには、2.0モル%以下であることが好ましい。また、0.1モル%未満では発煙抑制効果が少ない。

【0047】硫酸塩を含んだリン酸塩系低融点ガラスの具体的な組成は、本質的に、

P ₂ O ₅	1.5～4.3モル%
SO ₃	0.1～3.8モル%
Li ₂ O	0～2.5モル%
Na ₂ O	0～2.5モル%
K ₂ O	0～2.5モル%
CaO	0～1.0モル%
SrO	0～1.0モル%
BaO	0～1.0モル%
B ₂ O ₃	0.1～2.0モル%

遷移金属、Mg、Al、SnおよびSbから選ばれる1種以上の元素の酸化物
1～5.5モル%（元素換算）、

からなることが好ましい。

【0048】ここでいう「本質的」とは、上記成分をガラス組成全量に対し、9.6モル%以上含有することをいい、本発明の効果を損なわない範囲で他に微量成分を含むことができる。

【0049】P₂O₅の含有量が上記範囲より少ないと、融点が高くなり難燃効果が低下し、多いと耐水性が低下する傾向がある。

【0050】また、B₂O₃は、温度上昇に伴う急激な粘度低下を防止し、繊維状成分のバインダーとして機能するのに必要であり、2.0モル%超では耐水性が低下するおそれがある。0.1モル%未満では粘度が低下して流動するため成形物の形状保持ができなくなるおそれがある。

【0051】Li₂O、Na₂O、K₂Oは含まなくてよいが、融点調整剤としてそれぞれ2.5モル%以下の量を含有してもよい。CaO、SrO、BaOは含まなくてもよいが、粘度調整剤としてそれぞれ1.0モル%以下の量を含有してもよい。

【0052】遷移金属、Mg、Al、SnおよびSbから選ばれる1種以上の元素の酸化物の含有量は、1モル%未満では樹脂を難燃化する効果が充分でなく、5.5モル%超では、ガラス質を形成しにくくなる。充分な難燃効果を得るためにには、1.0モル%以上であることが好ましい。ここで、「元素換算」とは、金属元素に換算したモル数であることを示す。たとえばZnO、FeO、CuOに換算して1～5.5モル%であり、Al₂O₃、Sb₂O₃に換算して0.5～27.5モル%である。

【0053】ここでいう遷移金属元素には、例えば、Y、Zr、Cr、Mo、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb等がある。このうち、第一遷移金属元素と呼ばれるSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znが効果的な難燃性付与の観点から好ましく、とりわけZn、Fe、Cuが好ましい。

【0054】本発明の組成物は、さらに発煙抑制剤が配合される。発煙抑制剤としては、無機質成分の1種である無機化合物が好ましい。また、有機金属錯体などの他の発煙抑制剤も使用できる。発煙抑制剤の配合量は、組成物全量中で1～30重量%が好ましい。

【0055】発煙抑制剤は、例えば、金属水酸化物としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性硫酸マグネシウムなどが挙げられる。ホウ酸塩としてはホウ酸亜鉛、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガン、ホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ砂などのホウ酸塩、ケイ酸塩としてはケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウムなどが挙げられる。有機金属錯体としてはフェロセン、ビス（アセチルアセトナト）銅、ビス（ジメチルグリオキシモ）銅、ビス（8-ヒドロキシキノリノ）銅、ビス（サリシルアルデヒド）銅などが挙げられる。また、アンチモン、モリブデン、ジルコニウム、ニッケル、チタン、鉄、カルシウム、リチウム、亜鉛およびコバルトから選ばれる金属の酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩が挙げられる。

【0056】特に好ましい発煙抑制剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性硫酸マグネシウム、ホウ酸塩、フェロセン、およびモリブデン、ジルコニウム、カルシウム、リチウム、亜鉛および鉄から選ばれる金属の酸化物、炭酸塩である。

【0057】本発明の組成物は成形に供される成形用組成物として用いられることが好ましい。すなわちその組成物単独で、または、さらに各種配合剤を添加して成形に供される。この組成物の成形方法としては、熱可塑性樹脂一般に適用される射出成形、押出成形、プレス成形、カレンダー成形等の方法が挙げられる。具体的には、組成物の各パウダーまたはペレットをヘンシェルミキサーなどを用いてブレンドし、単軸または2軸押出機などで150～180℃で溶融混練し、成形物を得る。特に、押出成形による成形物の製造に用いられる。

【0058】本発明の組成物には、公知の各種配合剤、すなわち、塩化ビニル系樹脂用安定剤、耐衝撃改良剤、滑剤、顔料、帶電防止剤、老化防止剤、充填剤、発泡剤、難燃剤等を必要に応じて使用できる。これら配合剤の代表的なものとしては、以下のものが挙げられる。

【0059】ジブチル錫メルカプチド、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジステアレート等の有機錫系熱安定剤、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウ

ム、ステアリン酸亜鉛等の脂肪族カルボン酸塩類の安定剤、無機安定剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ化合物、有機リン酸塩、有機亜リン酸塩等の安定剤、MBS樹脂やアクリルゴム等の耐衝撃改良剤、ワックス、金属石鹼類、ステアリン酸等高級脂肪酸の滑剤、フェノール系抗酸化剤、ホスファイト系安定剤、紫外線吸収剤等の老化防止剤、カーボンブラック、水和ケイ酸カルシウム、シリカ、炭酸カルシウム等の充填剤等。

【0060】これら配合剤の全量は、充填剤を除いて塩化ビニル系重合体100重量部に対して50重量部以下が好ましい。また、充填剤を含めてもこれら配合剤の全量は塩化ビニル系重合体100重量部に対して100重量部以下が好ましい。

【0061】本発明の組成物の成形物の形状は特に限定されないが、各種断面形状を有する板状物、棒状物、管状物などの押出成形物であることが好ましい。またその用途としては、例えば、屋根、庇、雨樋等の屋根関連部材、サイディング材、デッキ材、フェンス等の外装外壁部材、窓枠、ドア、門扉等の開口部関連部材、内壁材、床材、天井材、廻り縁、額縁、幅木、階段、手すり等の内装関連部材、その他の建築部材や建装品、家具材、防火ドア、看板等々がある。

【0062】

【実施例】以下に本発明を実施例（例1～15）、比較例（例16～20）により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお量を表す「部」は重量部をいう。

【0063】〔塩化ビニル系重合体（A）の準備〕部分ケン化ポリビニルアルコール（日本合成化学社製ゴーセノールKH-20）3部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部、および純水3000部を別に用意した加圧型反応器中に加え、窒素ガスで置換後、塩化ビニル単量体1000部を仕込んだ。65°Cで6時間反応させたのち、未反応の単量体を回収し、次いで脱水乾燥し、粉末状の重合体950部を得た。得られた重合体の重合度は800であった。以下これを重合体A-1とする。

【0064】〔共重合体（B）の準備〕メルトフローインデックス9g/10分のポリプロピレン60部、イルガノックス1010（チバガイギー社製酸化防止剤）0.1部、ジクミルペルオキシド1部、アクリロニトリル10部およびスチレン30部を窒素雰囲気下、170°Cで2時間重合を行った。重合終了後、アセトンで充分に洗浄し、乾燥させて、共重合体を生成させた。

【0065】得られた共重合体はプロピレン重合単位からなる連鎖とアクリロニトリル重合単位-スチレン重合単位からなる共重合連鎖とから構成されるグラフト共重合体であった。プロピレン重合単位からなる連鎖は70重量%、アクリロニトリル重合単位-スチレン重合単位からなる共重合連鎖は30重量%であり、そのうちアクリロニトリル重合単位とスチレン重合単位との重量比は

28/72であった。以下これを共重合体B-1とする。

【0066】アクリロニトリルおよびスチレンの仕込み比率および仕込み量を変えた以外は、共重合体B-1と同様の製造方法でグラフト共重合体を得た。得られたグラフト共重合体はプロピレン重合単位からなる連鎖が50重量%、アクリロニトリル重合単位-スチレン重合単位からなる共重合連鎖が50重量%であり、そのうちアクリロニトリル重合単位とスチレン重合単位との重量比は25/75であった。以下これを共重合体B-2とする。

【0067】ポリプロピレンのかわりにエチレンとプロピレンの重合比が50/50であるエチレン-プロピレン共重合体を用いた以外は共重合体B-1と同様の製造方法でグラフト共重合体を得た。得られたグラフト共重合体はエチレン重合単位-プロピレン重合単位からなる共重合連鎖が70重量%、アクリロニトリル重合単位-スチレン重合単位からなる共重合連鎖が30重量%であり、そのうちアクリロニトリル重合単位とスチレン重合単位との重量比は26/74であった。以下これを共重合体B-3とする。

【0068】アクリロニトリルおよびスチレンのかわりにメタクリル酸メチル40部を用いた以外は共重合体B-1と同様の製造方法でグラフト共重合体を得た。得られたグラフト共重合体はプロピレン重合単位からなる連鎖が70重量%、メタクリル酸メチル重合単位からなる連鎖が30重量%であった。以下これを共重合体B-4とする。

【0069】アクリロニトリル25部、スチレン75部、2-メルカプトエタノール3部およびベンゾイルペルオキシド0.5部をキシレン300部に溶解し、65°Cで5時間重合を行い、末端に水酸基を有するアクリロニトリル-スチレン共重合体を得た。この重合体30部と市販の末端カルボキシル変性プロピレン重合体（三洋化成社製MPX-1001）70部をキシレン100部に溶解した後、150°Cで3時間反応させて、ブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体はプロピレン重合単位からなる連鎖が70重量%、アクリロニトリル重合単位-スチレン重合単位からなる共重合連鎖が30重量%であり、アクリロニトリル重合単位とスチレン重合単位の重量比は28/72であった。以下これを共重合体B-5とする。

【0070】〔無機纖維（C）の準備〕長さ3mm、纖維径13μmのチョップドストランド状のガラス纖維（以下、ガラス纖維C-1という）280部をアクリロニトリル40部、スチレン60部、ベンゾイルペルオキシド1部の混合溶液に充分含浸させたのち、水1800部を添加し、80°Cで5時間重合を行った。重合終了後、水で充分に洗浄し、60°Cで乾燥させた。得られた被覆ガラス纖維中のガラス纖維含量は80重量%であ

り、アクリロニトリル重合単位とステレン重合単位の重量比率は28/72であった。以下これを被覆ガラス繊維C-2とする。

【0071】〔低融点ガラス（D）の準備〕低融点ガラスの原料として、リン酸源には H_3PO_4 、リチウム源には Li_2CO_3 、ナトリウム源には Na_2CO_3 、カリウム源には K_2CO_3 、カルシウム源には $CaCO_3$ 、アルミニウム源には $Al(OH)_3$ 、ケイ素源には SiO_2 、ホウ素源には B_2O_3 、チタン源には TiO_2 、亜鉛源、鉄源、イオウ源、フッ素源にはそれぞれ金属の酸化物および/または硫酸塩、またはフッ化物を用いた。これらを所定の割合で混合し得られたスラリーを125°Cで12時間乾燥後、白金坩堝に移し1100°Cで30分間加熱した。得られた融液をステンレス製ローラーに流し込んで冷却しガラスフレークとし、さらにボールミルで90分間粉碎後、100メッシュのふるいにかけ粉末状ガラスを得た。得られた低融点ガラスをそれぞれD-1～D-5とし、各組成（単位：モル%）を表1に示す。

【0072】 $ZnSO_4$ 50モル%、 Na_2SO_4 25モル%、 K_2SO_4 25モル%を混合し、白金坩堝中で550°Cで1時間加熱した。得られた融液をD-1～D-5同様に冷却、粉碎した。得られた粉末状ガラスをD-6とする。

【0073】〔例1～20〕重合体（A）として重合体A-1、共重合体（B）として共重合体B-1、B-2、B-3またはB-4、ガラス繊維（C）としてガラス繊維C-1または被覆ガラス繊維C-2、低融点ガラスとして低融点ガラスD-1、D-2、D-3、D-4、D-5またはD-6、発煙抑制剤として水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウム、をそれぞれ表2～4に示す量（単位：部）およびジブチルスズメルカブチド3部、ステアリン酸0.5部を配合し、ヘンシェルミキサーを用いてブレンドした。

【0074】続いて、 $L/D = 2.5$ 、圧縮比=2.2の30mm単軸押出機を用いて、シリング温度180°C、ダイス温度185°C、回転数20 rpmで厚み3mm、幅30mmの平板を押出成形した。

【0075】押出成形性および得られた平板の表面外観、強度物性は以下に示す方法により評価、測定した。また難燃性は平板を電気炉で室温から800°Cまで20分間で昇温させ、残渣の形状保持性、残渣の強度を評価した。発煙性の評価はNBS発煙性試験装置（東洋精機

製作所製）を用いて行った。結果を表2～4に示す。

【0076】押出成形性；スクリュー負荷指標（単位：アンペア）、吐出量（単位：g/分）にて評価。

表面外観；A：表面光沢むらなく、かつ荒れ、ウネリなし。B：表面光沢むらあり、または荒れ、ウネリあり。C：表面光沢むらあり、かつ荒れ、ウネリあり。

【0077】引張強度（単位：10² kg/cm²）；JIS K7113に準拠。

曲げ強度（単位：10² kg/cm²）および曲げ弾性率（単位：10⁴ kg/cm²）；JIS K7203に準拠。

アイソット衝撃強度（ノッチ付き）（単位：kg·cm/cm²）；JIS K7110に準拠。

【0078】耐水性（単位：%）；平板成形品を50°Cの温水中に7日間浸漬した後の引張強度保持率で評価。

【0079】残渣の形状保持性；A：変形少ない、C：変形大～形状保持できず。

残渣の強度；A：強固である、C：脆く強度なし。

発煙性；AA：最大発煙量が30未満、A：最大発煙量が30以上50未満、B：最大発煙量が50以上100未満、C：最大発煙量が100以上。

【0080】

【表1】

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5
P_2O_5	24.2	25.9	32.9	19.7	0.9
B_2O_3	9.7	10.4	—	10.0	17.3
Li_2O	4.9	5.2	10.0	—	3.5
Na_2O	5.6	6.0	10.0	27.6	12.6
K_2O	5.6	6.0	10.0	0.1	—
CaO	—	—	—	0.2	—
Al_2O_3	1.7	1.8	2.1	21.3	1.4
SiO_2	—	—	—	0.6	26.4
TiO_2	—	—	—	—	1.7
F	—	—	—	20.5	31.4
ZnO	40.3	—	35.0	—	4.8
FeO	—	43.2	—	—	—
SO_3	8.0	1.5	—	—	—

【0081】

【表2】

例	1	2	3	4	5	6	7	8
重合体A-1	100	100	100	100	100	100	100	100
共重合体B-1	5				5			
B-2		5				5		
B-3			5				5	
B-4				5				5
ガラス繊維C-1	40	40	40	40				
C-2					50	50	50	50
D-1	110	110	110	110	110	110	110	110
負荷 (アンペア)	15	17	16	17	11	12	12	13
吐出量 (g/分)	50	45	46	46	60	56	57	58
引張強度	3.9	2.9	3.1	3.2	4.3	3.8	4.1	4.0
曲げ強度	7.5	6.2	7.0	7.3	8.1	7.2	7.9	7.5
曲げ弾性率	9.0	8.0	8.9	8.8	9.9	8.9	9.2	9.2
衝撃強度	6.8	5.6	6.0	6.1	8.0	6.1	7.0	7.2
耐水性	98	98	98	98	98	98	98	98
表面外観	B	B	B	B	A	A	A	A
残渣の形状保持性	B	B	B	B	A	A	A	A
残渣の強度	A	A	A	A	A	A	A	A
発煙性	A	A	A	A	A	A	A	A

【0082】

【表3】

例	9	10	11	12	13	14	15
重合体A-1	100	100	100	100	100	100	100
共重合体B-1	5	5	5	5	5	5	5
ガラス繊維C-2	50	50	50	50	50	50	50
D-1						55	55
D-2	110						
D-3		110					
D-4			110				
D-5				110			
D-6					110		
水酸化アルミニウム						55	
水酸化マグネシウム							55
負荷 (A)	11	11	11	12	11	13	12
吐出量 (g/分)	59	60	59	59	59	58	58
引張強度	4.0	3.8	3.7	3.8	4.0	3.5	3.6
曲げ強度	8.0	8.1	8.1	7.9	8.0	7.1	7.6
曲げ弾性率	9.2	9.0	9.1	9.2	9.2	9.5	9.2
衝撃強度	7.5	7.2	6.9	7.2	7.5	6.9	7.0
耐水性	98	97	98	98	90	98	97
表面外観	A	A	A	A	A	A	A
残渣の形状保持性	A	A	A	A	A	A	A
残渣の強度	A	A	A	A	A	A	A
発煙性	A	B	B	B	A	AA	AA

【0083】

【表4】

例	16	17	18	19	20
重合体A-1	100	100	100	100	100
共重合体B-1	5			5	5
ガラス繊維C-1		40		40	
C-2			50		50
D-1	110	110	110		
負荷 (A)	10	25	23	8	7
吐出量 (g/分)	63	30	35	66	69
引張強度	1.5	3.3	2.8	8.1	8.0
曲げ強度	5.5	7.1	7.0	14.9	14.5
曲げ弾性率	5.0	7.9	8.1	6.2	6.2
衝撃強度	2.1	3.0	4.1	10.0	18.2
耐水性	98	80	88	98	98
表面外観	B	C	C	A	A
残渣の形状保持性	C	B	B	B	A
残渣の強度	-	A	A	C	C
発煙性	A	A	A	C	C

【0084】

【発明の効果】難燃性塩化ビニル系樹脂組成物は、重合

連鎖(X)と重合連鎖(Y)で構成される共重合体(B)を使用することにより、重合連鎖(X)による滑性作用で塩化ビニル系樹脂の溶融特性を著しく向上せしめるとともに、マトリックス樹脂である塩化ビニル系重合体での重合連鎖(Y)による分散性および無機纖維との界面接着力強化との相乗効果により、強度、耐衝撃性、弾性率、耐水性、表面外観性および成形性が著しく

改良される効果を発揮する。
【0085】また、加熱時、無機纖維がマトリックス樹脂の変形を抑え、低融点ガラスが無機纖維のバインダーとして作用することにより、火災などのきわめて高温度条件に曝されても、変形が少なく強固な残渣となり、非常に優れた防火性能を示す。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53:00				
51:00)				

(72) 発明者 小沢 茂幸
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内